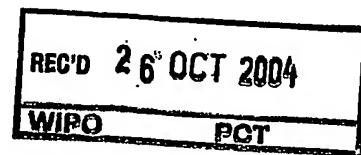




Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets



Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterlagen stimmen mit der ursprünglich eingereichten Fassung der auf dem nächsten Blatt bezeichneten europäischen Patentanmeldung überein.

The attached documents are exact copies of the European patent application described on the following page, as originally filed.

Les documents fixés à cette attestation sont conformes à la version initialement déposée de la demande de brevet européen spécifiée à la page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

03024649.0

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

R C van Dijk



Anmeldung Nr:
Application no.: 03024649.0
Demande no:

Anmeldetag:
Date of filing: 27.10.03
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

CLARIANT INTERNATIONAL LTD.
Rothausstrasse 61
4132 Muttenz
SUISSE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.
If no title is shown please refer to the description.
Si aucun titre n'est indiqué se référer à la description.)

Stabile Flüssigformulierungen anionischer Farbstoffe

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed /Priorité(s)
revendiquée(s)
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/
Classification internationale des brevets:

C09B/

Am Anmeldetag benannte Vertragstaaten/Contracting states designated at date of
filing/Etats contractants désignés lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LU MC NL
PT RO SE SI SK TR LI

case 2003CH013

I

Stabile Flüssigformulierungen anionischer Farbstoffe

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind konzentrierte, lagerstabile, wässrige
5 Farbstofflösungen, insbesondere konzentrierte, lagerstabile, wässrige Farbstofflösungen enthaltend anionischer Disazofarbstoffe. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemässen konzentrierten Farbstofflösungen, gegebenenfalls nach dem Verdünnen mit Wasser, insbesondere zum Färben und Bedrucken von Papier, einschliesslich Halbkartons und Kartons. Ebenfalls
10 erfindungsgemäss ist die Herstellung von Drucktinten, insbesondere Ink Jet Drucktinten unter Verwendung der erfindungsgemässen konzentrierten Farbstofflösungen.

Industrielles Färben und Drucken wird üblicherweise in einem wässrigen Medium durchgeführt. Dadurch müssen in Pulverform vorliegende Farbstoffe zuerst in, meist
15 warmem bis heissem Wasser gelöst werden, um sie zum Drucken und Färben Verwenden zu können.

In letzter Zeit wurden auch Dosiersysteme entwickelt, die mittels Abwägen oder mit volumetrischen Methoden die Zudosierung von Farbstoff steuern, welche oft stabile
20 Farbstofflösungen erfordern anstelle von Pulvern und Granulaten.

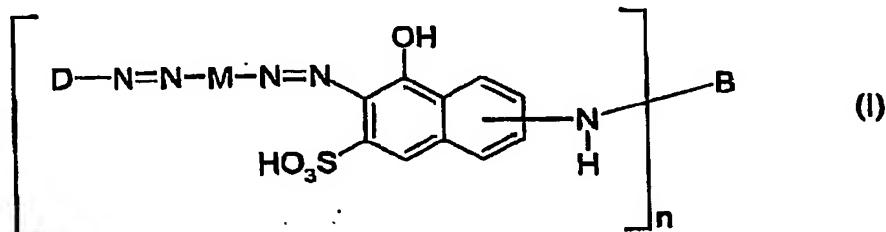
Solche Farbstofflösungen habe auch den Vorteil, dass sie nicht stauben und keine teuren Löseprozesse erfordern.

25 Solche Lösungen sollten eine gewisse Stabilität haben, sodass sie nicht während des Transports oder bei der Lagerung ausfallen. Typischerweise sollten sie längere Zeit zwischen null und fünf Grad Celsius aber auch bei rund 50°C stabil sein. Auch eingefrorene Lösungen sollten bzw. müssen nach dem Auftauen weiterhin stabil bleiben, bzw. sollten auch beim Pumpen keine Stabilitätsprobleme zeigen. Lösungen mit
30 Ausfällungen können Störungen in den Pump- oder Dosiersystemen hervorrufen und führen zu inakzeptablen Maschinenstillständen und teuren Reinigungs- und Wartungsarbeiten.

case 2003CH013

2

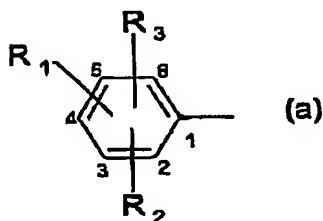
Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind demnach konzentrierte wässrige Lösungen anionischer Disazofarbstoffe, enthaltend Salze und/oder die freien Säuren anionischer Farbstoffe der Formel



5

wobei

D ist ein Rest der Formel (a)



10

wobei

R₁, R₂, R₃, unabhängig voneinander H; C₁₋₄alkyl; C₁₋₄Alkoxy, -SO₃H; -OH oder -CN; oder unabhängig voneinander -SO₂-Y or -O-Y, worin Y eine unsubstituierte C₁₋₄alkenyl Gruppe oder eine unsubstituierte C₁₋₄alkyl Gruppe bedeutet oder worin Y eine durch -CN, -OH, -OSO₃H, Halogen substituierte C₁₋₄alkenyl Gruppe oder eine durch -CN, -OH, -OSO₃H, Halogen substituierte C₁₋₄alkyl Gruppe oder Y bedeutet -NR₁₁R₁₂, mit R₁₁ und R₁₂ unabhängig voneinander H, C₁₋₄alkyl oder substituiertes C₁₋₄alkyl, oder R₁₁ und R₁₂ zusammen mit den Stickstoff an welchen sie gebunden sind einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring, welcher ein oder zwei oder drei Heteroatome (zusätzlich

15

20

REFST AV/AII ARLE COPY

case 2003CH013

3

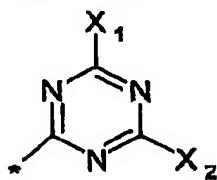
zum Stickstoff, ein oder zwei N, O oder S - Atome) enthalten kann, bilden, wobei der heterocyclicische Ring unsubstituiert ist oder der heterocyclicische Ring durch ein oder zwei C₁₋₄alkyl Gruppen substituiert ist,

5

oder D ist ein bicyclisches Ringsystem, das substituiert sein kann mit C₁₋₄Alkoxy, -SO₃H; -OH oder -CN; oder unabhängig voneinander -SO₂-Y or -O-Y, worin Y eine unsubstituierte C₁₋₄-alkenyl Gruppe oder eine unsubstituierte C₁₋₄alkyl Gruppe bedeutet oder worin Y eine durch -CN, -OH, -OSO₃H, Halogen substituierte C₁₋₄-alkenyl Gruppe oder eine durch -CN, -OH, -OSO₃H, Halogen substituierte C₁₋₄alkyl Gruppe oder Y bedeutet -NR₁₁R₁₂, wobei R₁₁ und R₁₂ die oben angegebeneb Bedeutungen hat, worin jeder der Ringe unabhängig voneinander ein fünggliedriger oder sechsgliedriger Ring bedeuten kann und diese fünf- oder sechsgliedrigen Ringe, welche ein oder zwei oder drei Heteroatome (zusätzlich zum Stickstoff, ein oder zwei N, O oder S - Atome) beinhalten können und dieses bicyclische Ringsystem ist nicht weiter durch über Azogruppen verbundene Substituenten substituiert und

20 M bedeutet eine brückende Phenylgruppe die unsubstituiert oder durch C₁₋₄Alkyl, C₁₋₄Alkoxy, Hydroxy, Carboxy, Sulfo, Cyano oder Halogen substituiert sein kann und

25 wenn n = 1 bedeutet, bedeutet B Wasserstoff, ein unsubstituierter Arylrest, ein substituierter Arylrest, ein unsubstituierter Acylrest, ein substituierter Acylrest oder ein substituiertes Triazinderivat mit der Formel



30 wobei X₁ oder X₂ unabhängig voneinander unsubstituiertes Amin -NH₂ oder substituiertes Amin -NR₂₁R₂₂ bedeuten, wobei R₂₁ und R₂₂ unabhängig

REST AVAILABLE COPY

case 2003CH013

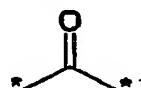
4

5

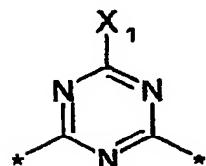
voneinander die folgenden Bedeutungen hat: H, C₁₋₄alkyl oder substituiertes C₁₋₄alkyl, oder R₂₁ und R₂₂ zusammen mit den Stickstoff an welchen sie gebunden sind einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring, welcher ein oder zwei oder drei Heteroatome (zusätzlich zum Stickstoff, ein oder zwei N, O oder S - Atome), bilden, wobei der heterocyclicische Ring unsubstituiert ist oder der heterocyclicische Ring durch ein oder zwei C₁₋₄alkyl Gruppen substituiert ist

10

oder wenn n = 2 bedeutet B eine Brücke der Formel



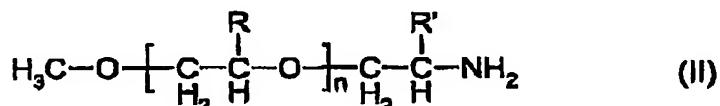
oder eine Brücke der Formel



wobei X₁ die oben angegebene Bedeutung hat

15

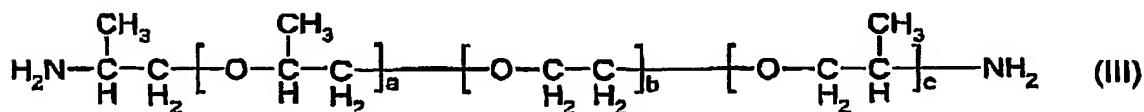
und mindestens einem der Polyoxyalkylenaminen der Formel



mit n = 10 - 50 und worin R und R' unabhängig voneinander H oder Methyl bedeuten

20

oder der Formel



25

wobei a + c = 2 bis 6 und b = 2 - 40

BEST AVAILABLE COPY

case 2003CH013

mit der Massgabe, dass das Molgewicht der Polyoxyalkylenamin (II) oder Polyoxyalkylenamin (III) kleiner als 1000 ist.

Unter Alkyl sind erfindungsgemäss generell geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen zu verstehen. Vorzugsweise weisen diese 1 bis 4 C-Atome auf. Es handelt sich z.B. um Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, sec.-Butyl oder tert.-Butyl.

Geeignete Alkoxyreste sind vorzugsweise solche mit 1 bis 4 C-Atomen, z.B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy oder tert.-Butoxy.

10

Unter Halogen ist Fluor, Brom, Jod oder Chlor. Chlor ist das bevorzugte Halogen.

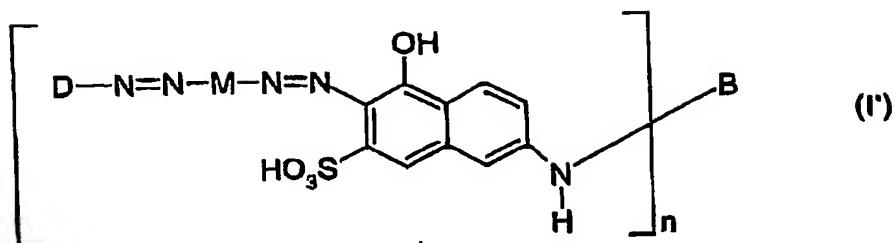
Die Arylreste stellen aromatische carbocyclische oder heterocyclische Reste dar und können z.B auch bicyclisch sein z.B. Pyridyl, Naphthyl oder Phenyl. Phenyl ist besonders bevorzugt. Im Fall eines ein bicyclischen Ringsystems kann jeder der Ringe unabhängig voneinander ein fünfgliedriger oder sechsgliedriger Ring bedeuten und diese fünf- oder sechsgliedrigen Ringe, welche ein oder zwei oder drei Heteroatome (zusätzlich zum Stickstoff, ein oder zwei N, O oder S - Atome) beinhalten können, können wie auch die monocyclischen Substituenten weiter durch C_{1-4} alkyl; C_{1-4} Alkoxy, $-SO_3H$; $-OH$ oder $-CN$; oder unabhängig voneinander $-SO_2-Y$ or $-O-Y$, worin Y eine unsubstituierte C_{1-4} -alkenyl Gruppe oder eine unsubstituierte C_{1-4} alkyl Gruppe bedeutet oder worin Y eine durch $-CN$, $-OH$, $-OSO_3H$, Halogen substituierte C_{1-4} -alkenyl Gruppe oder eine durch $-CN$, $-OH$, $-OSO_3H$, Halogen substituierte C_{1-4} alkyl Gruppe oder Y bedeutet $-NR_{11}R_{12}$, mit R_{11} und R_{12} unabhängig voneinander H, C_{1-4} alkyl oder substituiertes C_{1-4} alkyl, oder R_{11} und R_{12} zusammen mit den Stickstoff an welchen sie gebunden sind einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring, welcher ein oder zwei oder drei Heteroatome (zusätzlich zum Stickstoff, ein oder zwei N, O oder S - Atome) enthalten kann, bilden, wobei der heterocyclicische Ring unsubstituiert ist oder der heterocyclicische Ring durch ein oder zwei C_{1-4} alkyl Gruppen substituiert sein.

30

Geeignete anionische Disazofarbstoffe sind vorzugsweise solche der Formel

case 2003CH013

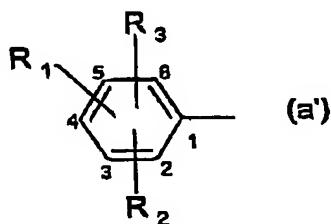
6



wobei die Substituenten die oben weiter oben definierten Bedeutungen haben.

In einer bevorzugten Ausführungsform haben die Substituenten die folgenden
5 Bedeutungen

D ist ein Rest der Formel (a)



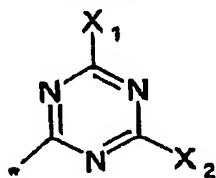
10

wobei

R_1, R_2, R_3 , unabhängig voneinander H; C₁₋₄alkyl C₁₋₄ Alkoxy;-SO₃H; -OH oder -CN;

15 M bedeutet eine brückende Phenylgruppe die unsubstituiert oder durch C₁₋₄Alkyl, C₁₋₄Alkoxy, Sulfo, Carboxy, Hydroxy substituiert sein kann und

B bedeutet H, eine unsubstituierte Phenylgruppe oder substituierte Phenylgruppe oder eine oder ein substituiertes Triazinderivat mit der Formel



20

BEST AVAILABLE COPY

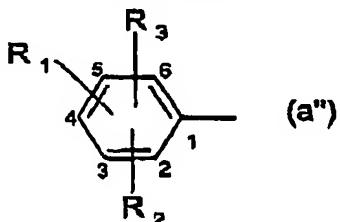
case 2003CH013

7

wobei X_1 oder X_2 unabhängig voneinander die weiter oben angegebenen Bedeutungen haben können und $n = 1$ bedeutet.

Ganz besonders bevorzugt sind anionische Disazofarbstoffe der Formel (I) wobei

5 D eine Phenylgruppe der Formel (a'')



wobei R_1 , R_2 , R_3 , unabhängig voneinander H; C₁₋₂alkyl; C₁₋₂ Alkoxy; -SO₃H; M bedeutet eine brückende Phenylgruppe durch C₁₋₂Alkyl, 10 C₁₋₂Alkoxy und Sulfo substituiert sein können und B eine unsubstituierte Phenylgruppe und n=1 bedeuten

In besonders bevorzugten anionischen Disazofarbstoffen ist eine Sulphogruppe in der Phenylgruppe D vorhanden. In besonders bevorzugten anionischen Disazofarbstoffen 15 sind die Alkylgruppen Methylgruppen und die Alkoxygruppen sind Methoxygruppen.

In besonders bevorzugten anionischen Disazofarbstoffen ist die Mittelkomponente eine para-substituierte Phenylgruppe, also in der Position 1-4-brückend.

20 Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Lösungen enthalten mindestens einen anionischen Disazofarbstoff der Formel I und mindestens ein Polyoxalkylenamin der Formel II. Weiter besonders bevorzugte erfindungsgemäße Lösungen enthalten mindestens einen anionischen Disazofarbstoff der Formel I und mindestens ein Polyoxalkylenamin der Formel III. In bevorzugten erfindungsgemäßen Lösungen ist 25 das Molgewicht der Polyoxalkylenamin (II) oder Polyoxalkylenamin (III) kleiner als 900. In besonders bevorzugten erfindungsgemäßen Lösungen ist das Molgewicht der Polyoxalkylenamin (II) oder Polyoxalkylenamin (III) kleiner als 800. In ganz besonders bevorzugten erfindungsgemäßen Lösungen ist das Molgewicht der Polyoxalkylenamin (II) oder Polyoxalkylenamin (III) kleiner als 700.

BEST AVAILABLE COPY

case 2003CH013

Die erfindungsgemässen Lösungen können noch weitere Komponenten enthalten wie zum Beispiel wasserlösliche organische Lösungsvermittler und/oder Biozide.

- 5 Geeignete wasserlösliche organische Lösungsvermittler sind beispielsweise Harnstoff, Formamid, Dimethylformamid, mit Wasser mischbare mehrwertige Alkohole wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin, Alkanolamine wie Ethanolamin, Triethanolamin.
- 10 Alle Biozide sind geeignet. Vorzugsweise werden aber Biozide mit FDA und/oder BGVV Zulassung verwendet. Jedes Biozid, das das Wachstum von Gram positiven oder Gram negativen Bakterien, Hefen oder Pilzen verhindert oder verlangsamen kann, kann in den erfindungsgemässen Lösungen verwendet werden. Geeignete Biozide sind z.B. Thiazol-3-on-Derivate, zum Beispiel Alkyl und/oder chlorierte Thiazol-3-on-Derivate oder Mischungen davon. Typischerweise werden die Biozide in einer Menge von 15 Gewichtsteilen pro Million Teile der Zusammensetzung (ppm) bis 1000 ppm; besonders bevorzugt sind 50 ppm bis 500 ppm (Gewichtsteile pro fertige Zusammensetzung) zugegeben
- 15
- 20 Die Herstellung der erfindungsgemässen konzentrierten Lösungen erfolgt im allgemeinen in der Weise, dass die freien Farbstoffsäuren mit einer Mischung aus Wasser und Polyglykolamin der Formel (II) und/oder (III) verrührt werden, bis eine homogene Lösung entsteht.
- 25 Die Menge an Polyglykolamin kann dabei stark variieren, so dass (bezogen auf die zur vollständigen Salzbildung erforderlichen Menge) ein Unter- oder Überschuss vorliegen kann. Vorzugsweise setzt man jedoch mindestens die zur vollständigen Salzbildung erforderliche Menge ein.
- 30 Die Lösungen enthalten im allgemeinen:
5-40 Gew.% anionischen Farbstoff (berechnet als freie Säure),
5-40 Gew.% Polyglykolamin und
20-90 Gew.% Wasser.

BEST AVAILABLE COPY

case 2003CH013

9

Bevorzugte konzentrierte Lösungen enthalten
10-30 Gew.% Farbstoff,
10-30 Gew.% Polyglykolanin und
5 40-80 Gew.% Wasser.

Die erfindungsgemässen konzentrierten Lösungen zeichnen sich vor allem durch eine hervorragende Lagerstabilität aus und durch eine niedrige Viskosität auch bei Temperaturen unter Raumtemperatur, z.B. bei 0-5°C. Die erfindungsgemässen
10 konzentrierten Lösungen sind insbesondere auch dann stabil, wenn man sie während 2 Tagen bei -20°C eingefroren hält und nach dem Auftauen bleiben sie während 14 Tage bei 0-5°C oder auch bei 25°C und bei 50°C stabil, ohne Ausfällungen zu zeigen. Die erfindungsgemässen konzentrierten Lösungen werden durch das Abkühlen bis kurz vor dem Einfrieren nicht oder nur unwesentlich viskoser, so dass sie auch bei tiefen
15 Temperaturen noch gut dosierbar sind.

Verwendung finden die erfindungsgemässen konzentrierten Farbstofflösungen, gegebenenfalls nach dem Verdünnen mit Wasser zum Färben und/oder Bedrucken von hydroxygruppenhaltigen Substraten. Insbesondere finden die erfindungsgemässen
20 Lösungen Verwendung zum Färben von Papier, einschliesslich Halbkartons und Kartons, wobei man diese Materialien z.B. in der Masse, durch Streichen oder durch Tauchen färben kann. Im übrigen kann eine derartige Flüssigformulierung auch für ein kontinuierliches oder diskontinuierliches Färbeverfahren für Textilmaterialien, insbesondere Cellulose, eingesetzt werden.

25 Die Erfindung umfasst auch hydroxygruppenhaltigen Substrate, die mit den erfindungsgemässen konzentrierten Farbstofflösungen, gegebenenfalls nach dem Verdünnen mit Wasser gefärbt und/oder bedruckt wurden. Insbesondere umfasst die Erfindung auch Papier, einschliesslich Halbkartons und Kartons, die mit den erfindungsgemässen konzentrierten Farbstofflösungen gefärbt und/oder bedruckt
30 wurden. Im übrigen kann eine derartige Flüssigformulierung auch für ein kontinuierliches oder diskontinuierliches Färbeverfahren für Textilmaterialien, insbesondere Cellulose, eingesetzt werden.

case 2003CH013

10

Ausserdem sind die erfindungsgemässen konzentrierten Farbstofflösungen als Farbmittel in Ink-Jet Tinten auf wässriger und nichtwässriger Basis sowie in solchen Tinten, die nach dem Hot-melt-Verfahren arbeiten, geeignet.

5

Ink-Jet-Tinten enthalten im allgemeinen insgesamt 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 8 Gew.-%, (trocken gerechnet, also zurückgerechnet auf den reinen Farbstoffgehalt) einer oder mehrerer der erfindungsgemässen konzentrierten Farbstofflösungen.

10

Mikroemulsionstinten basieren auf organischen Lösemitteln, Wasser und ggf. einer zusätzlichen hydrotropen Substanz (Grenzflächenvermittler). Mikroemulsionstinten enthalten im allgemeinen 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 8 Gew.-%, einer oder mehrerer der erfindungsgemässen konzentrierten Farbstofflösungen, 5 bis 99 Gew.-% Wasser und 0,5 bis 94,5 Gew.-% organisches Lösungsmittel und/oder hydrotrope Verbindung.

"Solvent based" Ink-Jet-Tinten enthalten vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-% einer oder mehrerer der erfindungsgemässen konzentrierten Farbstofflösungen, 85 bis 99,5 Gew.-% organisches Lösungsmittel und/oder hydrotrope Verbindungen.

Hot-Melt-Tinten basieren meist auf Wachsen, Fettsäuren, Fettalkoholen oder Sulfonamiden, die bei Raumtemperatur fest sind und bei Erwärmen flüssig werden, wobei der bevorzugte Schmelzbereich zwischen ca. 60°C und ca. 140°C liegt. Hot-Melt Ink-Jet-Tinten bestehen z.B. im wesentlichen aus 20 bis 90 Gew.-% Wachs und 1 bis 10 Gew.-% einer oder mehrerer der erfindungsgemässen konzentrierten Farbstofflösungen. Weiterhin können 0 bis 20 Gew.-% eines zusätzlichen Polymers (als "Farbstofflöser"), 0 bis 5 Gew.-% Dispergierhilfsmittel, 0 bis 20 Gew.-% Viskositätsveränderer, 0 bis 20 Gew.-% Plastifizierer, 0 bis 10 Gew.-% Klebrigkeitszusatz, 0 bis 10 Gew.-% Transparenzstabilisator (verhindert z.B. Kristallisation der Wachse) sowie 0 bis 2 Gew.-% Antioxidans enthalten sein. Weiterhin sind die erfindungsgemässen konzentrierten Farbstofflösungen auch als Farbmittel für Farbfilter, sowohl für die additive wie auch

BEST AVAILABLE COPY

case 2003CH013

II

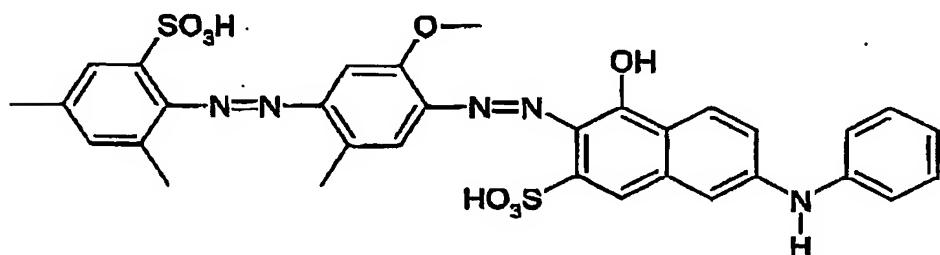
für die subtraktive Farberzeugung, sowie als Farbmittel für elektronische Tinten („electronic inks“ bzw. „e-inks“) oder „electronic paper“ („e-paper“) geeignet.

Die nachfolgenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung.

5

Beispiel 1:

400 g des Farbstoffs der Formel



10

werden in 6000 ml entmineralisiertem Wasser gelöst und bei Temperaturen von 20-50°C, bevorzugt zwischen 30- und 40 °C und Drücken von 10-40 bar, besonders bevorzugt 20-30 bar über eine Membranfiltration entsalzt und auf ein Gewicht von 15 3045g aufkonzentriert.

435 g aufkonzentrierte Farbstofflösung werden nun mit 37,5 g Polyoxyalkylenamin der Formel III ($a + c = 3.6$; $b = 9.0$; Jeffamin X TJ 500 (ED 600)) und 0,75 g Biozid (Proxel GXL™; Proxel ist eine Handelsmarke von Zeneca AG Products, Inc. und beinhaltet 20 1,2-Benzisothiazolin-3-one (CAS-Nr.: 2634-33-5)) versetzt und mit entmineralisiertem Wasser auf 500 g verdünnt und homogen gerührt.

Man erhält eine lagerstabile Lösung, die unter folgenden Bedingungen weder dickflüssig wird noch Ausfällungen hat: 2 Tage -20°C und Aufstauen; 14 Tage bei 0-5°C, bei 25°C und bei 50°C.

REST AVAILABLE COPY

case 2003CH013

12

Beispiel 2:

435 g der aufkonzentrierten Farbstofflösung aus Beispiel 1 werden mit 37,5 g
5 Polyoxalkylenamin der Formel II (PO : EO = 9 : 1; X TJ-505 (M-600)) und 0,75 g
Biozid versetzt und mit entmineralisiertem Wasser auf 500 g verdünnt und homogen
verrührt.

Man erhält eine lagerstabile Lösung, die unter den Testbedingungen weder dickflüssig
10 wird noch Ausfällungen hat.

Beispiel 3:

435 g der aufkonzentrierten Farbstofflösung aus Beispiel 1 werden mit 37,5 g
15 Polyoxalkylenamin der Formel III ($a + c = 3.6$; $b = 15,5$; Jeffamin X TJ-501 (ED-900))
und 0,75 g Biozid versetzt und mit entmineralisiertem Wasser auf 500 g verdünnt und
homogen verrührt.

Man erhält eine lagerstabile Lösung, die unter den Testbedingungen weder dickflüssig
20 wird noch Ausfällungen hat.

Vergleichsbeispiel 1:

25 435 g der aufkonzentrierten Farbstofflösung aus Beispiel 1 werden mit 37,5 g
Polyoxalkylenamin der Formel II (PO : EO = 3 : 19 (XTJ-506 (M-1000)) und 0,75 g
Biozid versetzt und mit entmineralisiertem Wasser auf 500 g verdünnt und homogen
verrührt.

30 Man erhält eine nicht lagerstabile Lösung, die unter den Testbedingungen schon nach 1
Woche bei 5° Niederschlag hat.

BEST AVAILABLE COPY

case 2003CH013

13

Vergleichsbeispiel 2:

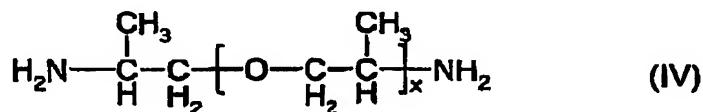
435 g der aufkonzentrierten Farbstofflösung aus Beispiel 1 werden mit 37,5 g Polyoxalkylenamin der Formel II (PO : EO = 29 : 6 (XTJ-507 (M-2005)) und 0,75 g Biozid versetzt und mit entmineralisiertem Wasser auf 500 g verdünnt und homogen verrührt.

Man erhält eine nicht lagerstabile Lösung, die unter den Testbedingungen schon nach 1 Woche bei 5° Niederschlag hat.

10

Vergleichsbeispiel 3:

435 g der aufkonzentrierten Farbstofflösung aus Beispiel 1 werden mit 37,5 g Polyoxalkylenamin der Formel IV ($X = 5$ bis 6; Jeffamin D-400) und 0,75 g Biozid versetzt und mit entmineralisiertem Wasser auf 500 g verdünnt und homogen verrührt.



20 Man erhält eine nicht lagerstabile Lösung, die unter den Testbedingungen schon nach 1 Woche bei 5° Niederschlag hat.

Vergleichsbeispiel 4:

25

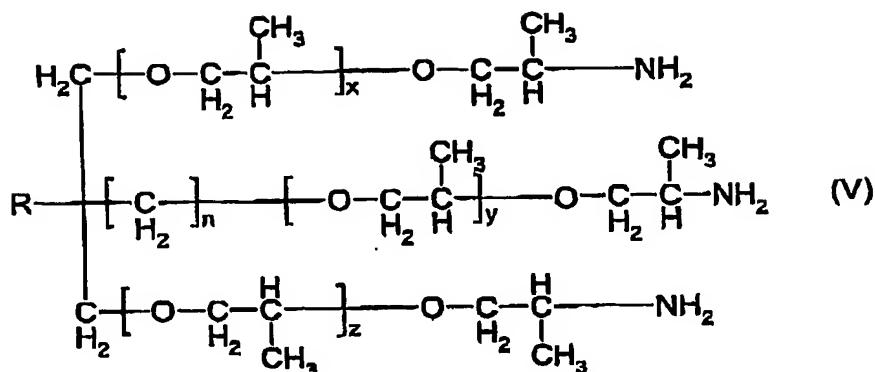
435 g der aufkonzentrierten Farbstofflösung aus Beispiel 1 werden mit 37,5 g Polyoxalkylenamin der Formel V ($R = Et$; $n = 1$; $X + Y + Z = 5$ bis 6; Jeffamin T-403) und 0,75 g Biozid versetzt und mit entmineralisiertem Wasser auf 500 g verdünnt und homogen verrührt

30

BEST AVAILABLE COPY

case 2003CH013

14



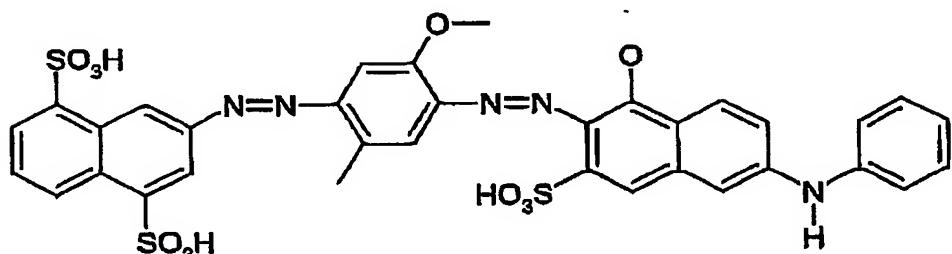
Man erhält eine nicht lagerstabile Lösung, die unter den Testbedingungen schon nach einem Tag fest wird.

5

Beispiel 4:

120 g des Farbstoffs der Formel

10



werden in 1700 ml entmineralisiertem Wasser gelöst über eine Membranfiltration entsprechend den Bideingungen aus Beispiel 1 entsalzt und auf 870 g aufkonzentriert.

15 435g der aufkonzentrierten Farbstofflösung werden mit 37,5 g Polyoxyalkylenamin der Formel III ($a + c = 3.6$; $b = 9.0$; Jeffamin XTJ 500 (ED 600)) und 0,75 g Biozid (Proxel GXL) versetzt und mit entmineralisiertem Wasser auf 500 g verdünnt und homogen gerührt.

Man erhält eine lagerstabile Lösung, die weder dickflüssig wird noch Ausfällungen hat.

20

BEST AVAILABLE COPY

case 2003CH013

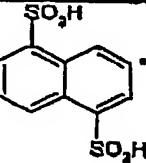
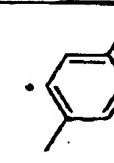
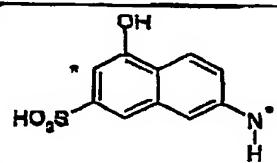
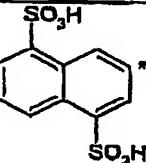
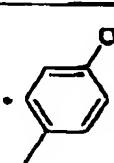
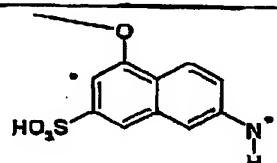
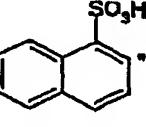
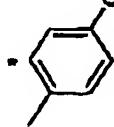
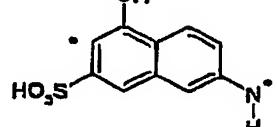
Beispiel 5:

435 g der aufkonzentrierten Farbstofflösung aus Beispiel 4 wird mit 37,5 g
 5 Polyoxoalkylenamin der Formel III ($a + c = 3,6$; $b = 15,5$; Jeffamin X TJ-501 (ED-900))
 und 0,75 g Biozid versetzt und mit entmineralisiertem Wasser auf 500 g verdünnt und
 homogen verrührt.

Man erhält eine lagerstabile Lösung, die unter den Testbedingungen weder dickflüssig
 10 wird noch Ausfällungen hat.

Beispiele 6 -21:

15 Auf gleiche Weise wie in den Beispielen 1-5 beschrieben, lassen sich auch stabile konzentrierte Lösungen der folgenden Farbstoffe herstellen:

Bsp	D	M	KK	B	n
6					1
7					1
8					1

case 2003CH013

16

9					1
10					1
11					1
12					1
13					1
14					1
15					1
16					1

BEST AVAILABLE COPY

case 2003CH013

17

17	<chem>*c1ccc(S(=O)(=O)O)cc1</chem>	<chem>*c1ccc(C)c1</chem>	<chem>*c1ccc(cc1Oc2ccc(S(=O)(=O)O)c(O)c2)N</chem>	<chem>*c1ccccc1</chem>	1
18	<chem>*c1ccc(S(=O)(=O)O)cc1</chem>	<chem>*c1ccccc1</chem>	<chem>*c1ccc(cc1Oc2ccc(S(=O)(=O)O)c(O)c2)N</chem>	<chem>*N1C=NC2=C1CC(O)CN2CCCO</chem>	1
19	<chem>*c1ccc(S(=O)(=O)O)cc1</chem>	<chem>*c1ccccc1</chem>	<chem>*c1ccc(cc1Oc2ccc(S(=O)(=O)O)c(O)c2)N</chem>	<chem>*C=CC1=CC=CC=C1</chem>	1
20	<chem>*c1ccc(S(=O)(=O)O)cc1</chem>	<chem>*c1ccc(S(=O)(=O)O)cc1</chem>	<chem>*c1ccc(cc1Oc2ccc(S(=O)(=O)O)c(O)c2)N</chem>	<chem>*C=O</chem>	2
21	<chem>*c1ccc(S(=O)(=O)O)cc1</chem>	<chem>*c1ccc(S(=O)(=O)O)cc1</chem>	<chem>*c1ccc(cc1Oc2ccc(S(=O)(=O)O)c(O)c2)N</chem>	<chem>*C1CCON1</chem>	2

Färbevorschrift A

5 In einem Holländer werden 70 Teile chemisch gebleichte Sulfitcellulose aus Nadelholz und 30 Teile chemisch gebleichte Sulfitcellulose aus Birkenholz in 2000 Teilen Wasser gemahlen. Zu dieser Masse dosiert man 1,5 Teile des flüssigen Farbstoffpräparates aus Beispiel 1 zu. Nach 20 Minuten Mischzeit wird daraus Papier hergestellt. Das auf diese Weise erhaltene saugfähige Papier ist bläulich violet gefärbt.

10

Färbevorschrift B

15 1,5 Teile des flüssigen Farbstoffpräparates aus Beispiel 1 gibt man zu 100 Teilen chemisch gebleichter Sulfitcellulose, die mit 2000 Teilen Wasser in einem Holländer

BEST AVAILABLE COPY

case 2003CH013

18

gemahlen wurde. Nach 15 Minuten Durchmischung wird auf übliche Art mit Harzleim und Aluminiumsulfat geleimt. Papier, das aus diesem Material hergestellt wird, zeigt eine jeweils bläulich violet Nuance.

5

Färbevorschrift C

10 Eine saugfähige Papierbahn aus ungeleimtem Papier wird bei 40-50°C durch eine wässrigen Farbstofflösung bestehend aus 95 Teilen Wasser und 5 Teilen der erfundungsgemäßen Farbstofflösung gemäß Beispiel 1 gezogen.

Die überschüssige Farbstofflösung wird durch zwei Walzen abgepresst. Die getrocknete Papierbahn ist jeweils bläulich violet gefärbt.

15 Auf analoge Weise wie in den Vorschriften A bis C angeführt kann auch mit den Farbstoffenpräparationen der Beispiele 2 bis 21 gefärbt werden.

Färbevorschrift D

20

5 Teile des Farbstoffpräparates aus Beispiel 1 werden in 4000 Teilen entwässertem Wasser bei Raumtemperatur eindosiert. Man bringt 100 Teile vorgenetztes Baumwollgewebe in das Bad ein und erhitzt in 30 Minuten auf Siedetemperatur. Das Bad wird während einer Stunde bei Siedetemperatur gehalten, wobei von Zeit zu Zeit 25 das verdampfte Wasser ersetzt wird. Hierauf wird die Färbung aus der Flotte herausgenommen, mit Wasser gespült und getrocknet. Man erhält eine bläulich violet Färbung.

Analog können die Farbstoffpräparate der Beispiele 2-21 zum Färben von Baumwolle 30 eingesetzt werden.

BEST AVAILABLE COPY

case 2003CH013

19

Färbevorschrift E

100 Teile frisch gegerbtes und neutralisiertes Chromnarbenleder werden in einer Flotte
5 aus 250 Teilen Wasser von 55°C und 0,5 Teilen des nach Beispiel 1 hergestellten
Farbstoffpräparats während 30 Minuten im Fass gewalkt und im gleichen Bad mit 2
Teilen eines anionischen Fettlickers auf sulfonierter Tranbasis während weiterer 30
Minuten behandelt. Die Leder werden in der üblichen Art getrocknet und zugerichtet.
Man erhält egal gefärbtes Leder in scharlachroter Nuance.

10 Weitere niederaffine, vegetabil nachgegerbte Leder können ebenfalls nach bekannten
Methoden gefärbt werden.

Auf analoge Weise kann mit den Farbstoffen der Beispiele 2-21 gefärbt werden.

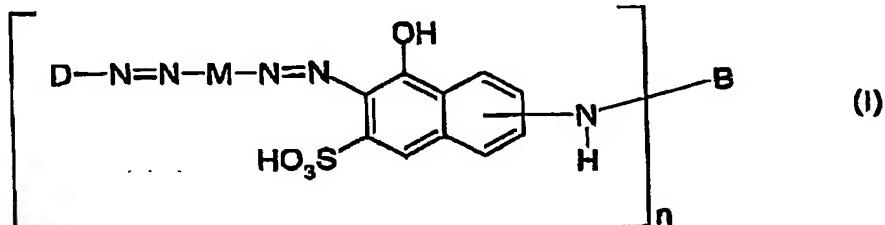
BEST AVAILABLE COPY

case 2003CH013

20

ANSPRÜCHE

1. Konzentrierte wässrige Lösungen anionischer Disazofarbstoffe, enthaltend Salze und/oder die freien Säuren anionischer Farbstoffe der Formel

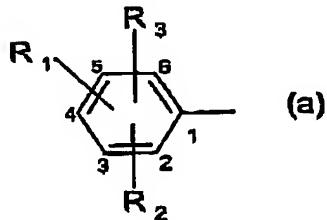


5

wobei

D ist ein Rest der Formel (a)

10



wobei

15 R_1, R_2, R_3 , unabhängig voneinander H; C₁₋₄alkyl; C₁₋₄Alkoxy, -SO₃H; -OH oder -CN; oder unabhängig voneinander -SO₂-Y or -O-Y, worin Y eine unsubstituierte C₁₋₄-alkenyl Gruppe oder eine unsubstituierte C₁₋₄alkyl Gruppe bedeutet oder worin Y eine durch -CN, -OH, -OSO₃H, Halogen substituierte C₁₋₄-alkenyl Gruppe oder eine durch -CN, -OH, -OSO₃H, Halogen substituierte C₁₋₄alkyl Gruppe oder Y bedeutet -NR₁₁R₁₂, mit R₁₁ und R₁₂ unabhängig voneinander H, C₁₋₄alkyl oder substituiertes C₁₋₄alkyl, oder R₁₁ und R₁₂ zusammen mit den Stickstoff an welchen sie gebunden sind einen fünf- oder sechsgliedrigen

20

BEST AVAILABLE COPY

Einf. Nr. 0251 D 006

case 2003CH013

21

Ring, welcher ein oder zwei oder drei Heteroatome (zusätzlich zum Stickstoff, ein oder zwei N, O oder S - Atome) enthalten kann, bilden, wobei der heterocyclicische Ring unsubstituiert ist oder der heterocyclicische Ring durch ein oder zwei C₁₋₄alkyl Gruppen substituiert ist,

5

10

15

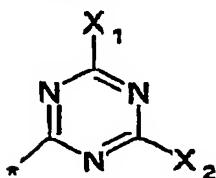
20

25

oder D is ein bicyclisches Ringsystem, das substituiert sein kann mit C₁₋₄Alkoxy, -SO₃H; -OH oder -CN; oder unabhängig voneinander -SO₂-Y or -O-Y, worin Y eine unsubstituierte C₁₋₄-alkenyl Gruppe oder eine unsubstituierte C₁₋₄alkyl Gruppe bedeutet oder worin Y eine durch -CN, -OH, -OSO₃H, Halogen substituierte C₁₋₄-alkenyl Gruppe oder eine durch -CN, -OH, -OSO₃H, Halogen substituierte C₁₋₄alkyl Gruppe oder Y bedeutet -NR₁₁R₁₂, wobei R₁₁ und R₁₂ die oben angegebeneb Bedeutungen hat, worin jeder der Ringe unabhängig voneinander ein fünggliedriger oder sechsgliedriger Ring bedeuten kann und diese fünf- oder sechsgliedrigen Ringe, welche ein oder zwei oder drei Heteroatome (zusätzlich zum Stickstoff, ein oder zwei N, O oder S - Atome) beinhalten können und dieses bicyclische Ringsystem ist nicht weiter durch über Azogruppen verbundene Substituenten substituiert und

M bedeutet eine brückende Phenylgruppe die unsubstituiert oder durch C₁₋₄Alkyl, C₁₋₄Alkoxy, Hydroxy, Carboxy, Sulfo, Cyano oder Halogen substituiert sein kann und

wenn n = 1 bedeutet, bedeutet B Wasserstoff, ein unsubstituierter Arylrest, ein substituierter Arylrest, ein unsubstituierter Acylrest, ein substituierter Acylrest oder ein substituiertes Triazinderivat mit der Formel



BEST AVAILABLE COPY

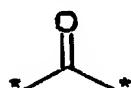
case 2003CH013

22

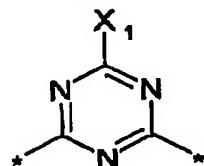
wobei X_1 oder X_2 unabhängig voneinander unsubstituiertes Amin -NH₂ oder substituiertes Amin -NR₂₁R₂₂ bedeuten, wobei R₂₁ und R₂₂ unabhängig voneinander die folgenden Bedeutungen hat: H, C₁₋₄alkyl oder substituiertes C₁₋₄alkyl, oder R₂₁ und R₂₂ zusammen mit den Stickstoff an welchen sie gebunden sind einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring, welcher ein oder zwei oder drei Heteroatome (zusätzlich zum Stickstoff, ein oder zwei N, O oder S - Atome), bilden, wobei der heterocyclische Ring unsubstituiert ist oder der heterocyclische Ring durch ein oder zwei C₁₋₄alkyl Gruppen substituiert ist

10

oder wenn n = 2 bedeutet B eine Brücke der Formel



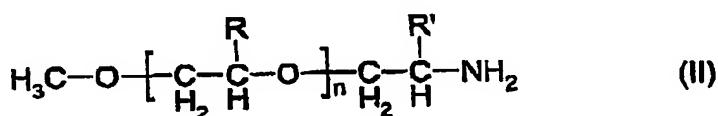
oder eine Brücke der Formel



15

wobei X₁ die oben angegebene Bedeutung hat

und mindestens einem der Polyoxyalkylenaminen der Formel



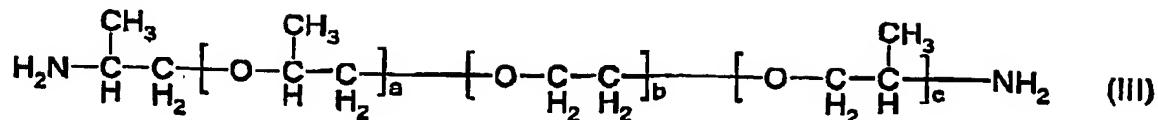
20

mit n = 10 - 50 und worin R und R' unabhängig voneinander H oder Methyl bedeuten

oder der Formel

BEST AVAILABLE COPY

FmfD nr °851 P 028

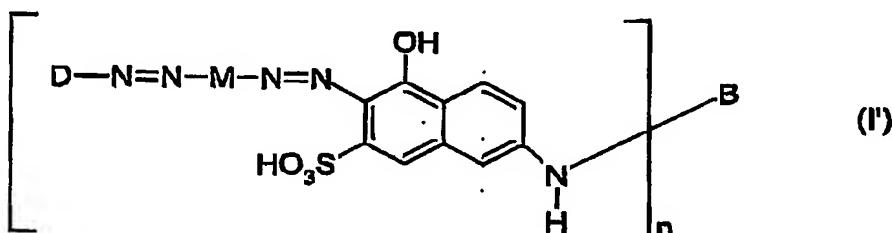


wobei $a + c = 2$ bis 6 und $b = 2 - 40$

mit der Massgabe, dass das Molgewicht der Polyoxyalkylenamin (II) oder

5 Polyoxyalkylenamin (III) kleiner als 1000 ist.

2. Konzentrierte wässrige Lösungen anionischer Disazofarbstoffe gemäss Anspruch 1 durch gekennzeichnet dass der Farbstoff der Formel I eine Farbstoff der Formel II

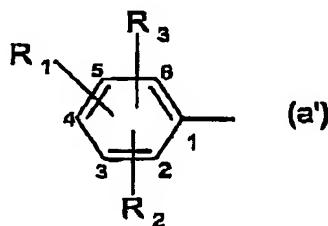


10

entspricht.

3. Konzentrierte wässrige Lösungen anionischer Disazofarbstoffe gemäss Anspruch 1
15 durch gekennzeichnet dass

D ist ein Rest der Formel (a')



20

wobei

R₁, R₂, R₃, unabhängig voneinander H; C₁₋₄alkyl C₁₋₄Alkoxy; -SO₃H; -OH oder -CN;

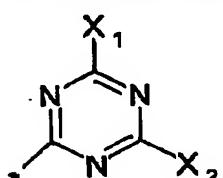
BEST AVAILABLE COPY

case 2003CH013

24

M bedeutet eine brückende Phenylgruppe die unsubstituiert oder durch C₁₋₄Alkyl, C₁₋₄Alkoxy, Sulfo, Carboxy, Hydroxy substituiert sein kann und

5 B bedeutet H, eine unsubstituierte Phenylgruppe oder substituierte Phenylgruppe oder eine oder ein substituiertes Triazinderivat mit der Formel



10 wobei X₁ oder X₂ unabhängig voneinander die weiter oben angegebenen Bedeutungen haben können und n = 1 bedeutet.

4. Konzentrierte wässrige Lösungen gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie 5 bis 40 Gew.% Farbstoff der Formel I, 5-40 Gew.% Polyglykolamin der Formel II oder der Formel III und 20 bis 90 Gew.% Wasser enthalten.

20 5. Konzentrierte wässrige Lösungen gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie 10 bis 30 Gew.% Farbstoff der Formel I, 10 bis 30 Gew.% Polyglykolamin der Formel II oder III und 40 bis 80 Gew.% Wasser enthalten.

25 6. Inkjet Tinten dadurch gekennzeichnet, dass sie Lösungen gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5 enthalten.

30 7. Verwendung von Lösungen gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5 zum Färben und/oder Bedrucken von hydroxygruppenhaltigen Substraten und zum Herstellen von Inkjet Tinten.

BEST AVAILABLE COPY

case 2003CH013

25

8. Hydroxygruppenhaltigen Substrate dadurch gekennzeichnet, dass sie mit Lösungen gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5 gefärbt oder bedruckt wurden.

5

9. Hydroxygruppenhaltigen Substrate dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Hydroxygruppenhaltigen Substraten um Papier handelt.

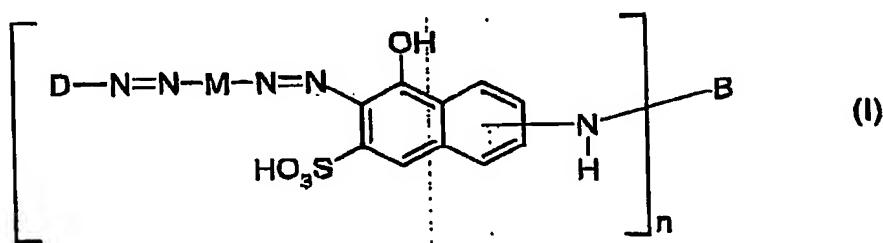
REST AVAIL ARI E COPY

case 2003CH013

26

ZUSAMMENFASSUNG

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind konzentrierte wässrige Lösungen
 5 anionischer Disazofarbstoffe, enthaltend Salze und/oder die freien Säuren anionischer Farbstoffe der Formel



und mindestens ein Polyoxyalkylenamin wobei die Substituenten die im Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben und die Verwendung dieser Lösungen zum Färben
 10 und/oder Bedrucken von hydroxygruppenhaltigen Substraten und zum Herstellen von Inkjet Tinten.

PCT/IB2004/003532

